

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-156578

Masamichi Nakajima  
Showa Denko KK, Kawasaki Resin  
Institute  
3-2 Chidori-cho, Kawasaki-ku,  
Kawasaki-shi, Kanagawa-ken

Ryosuke Kamei  
Showa Denko KK, Kawasaki Resin  
Institute  
3-2 Chidori-cho, Kawasaki-ku,  
Kawasaki-shi, Kanagawa-ken

Applicant:

Showa Denko KK  
2-10-12 Shiba Daimon, Minato-ku,  
Tokyo-to

Agent:

Johei Yamashita, patent attorney

### Claims

1. Manufacture of water absorbent composite characterized by manufacturing a laminate in the form of tape comprising at least one layer of high melting point synthetic resin and at least one layer of low melting point synthetic resin, wherein the layer of low melting point synthetic resin is exposed on at least one part of the surface, or by manufacturing yarn in an open-mesh configuration or a split composite fiber unit, wherein either water-soluble resin powder is fused to the exterior surface of the low melting point synthetic resin layer exposed at the surface by means of a charged coating machine after heating the aforementioned laminate or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit to a temperature near the melting point of the low melting point synthetic resin, or water-soluble resin powder is fused to the exterior surface of the low melting point synthetic resin layer exposed to the surface by heating the laminate or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit to a temperature near the melting point of the low melting point synthetic resin after coating water-soluble resin powder to the aforementioned laminate or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit by means of a charged coating machine; then a cross-linking process is applied to the water-soluble resin by brining a cross-linking agent into contact with the fused water-soluble resin, and a drying process is applied.

2. Manufacture of water absorbent composite in accordance with Claim 1, wherein the aforementioned charged coating machine imparts a positive or negative charge to the water-soluble resin powder by means of corona discharge, and sprays this powder onto the

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 1[1989]-156578

Int. Cl. <sup>4</sup> :	D 06 M 15/00 15/55 //A 61 F 13/18 C 09 K 3/12 3/18 H 01 B 7/28
Sequence Nos. for Office Use:	7438-4L 7438-4L C-6737-4C 6926-4H 6958-4H E-7364-5E
Filing No.:	Sho 62[1987]-311007
Filing Date:	December 10, 1987
Publication Date:	June 20, 1989
No. of Inventions:	1 (Total of 9 pages)
Examination Request:	Not filed

MANUFACTURE OF WATER ABSORBENT COMPOSITE

Inventors:	Katsuji Ohira Showa Denko KK, Kawasaki Resin Institute 3-2 Chidori-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken  Toyoaki Tanaka Showa Denko KK, Kawasaki Resin Institute 3-2 Chidori-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken
------------	---

laminate in the form of tape or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit by means of compressed air.

#### Detailed explanation of the invention

##### Industrial application field

The present invention pertains to a manufacturing method for a water absorbent composite mainly composed of thermoplastic synthetic resin. Furthermore, with regard to its application, it pertains to the manufacture of a water absorbent composite that can be used as a waterproof coating material for conductive cables such as an electrical and optical fiber communications cables, as a material for water-holding sheets for farming and gardening, as various types of water-repelling material for construction, as various industrial dehydrating materials, as a sanitary material and as a medical treatment material.

##### Prior art

Waterproof coating materials using water absorbent or water-holding materials have been used in many fields.

For instance, because the absorption of external water or moisture is absolutely not tolerated in so-called conductive cables such as electrical or optical fiber communications cables, waterproof coating is applied, especially to the parts where the cables are spliced.

This waterproof coating is made as follows: water absorbent material and moisture absorbent material are wound around the exterior surface of the waterproof coating material applied to the spliced part, and on top of that, waterproof material such as rubber is coated. Water, etc., which has entered into the coating layer through the outermost layer of waterproof material is absorbed by the aforementioned water absorbent material and moisture absorbent material, thus it will not reach the cables.

The water absorbent material and moisture absorbent material used here can be split fiber of polypropylene impregnated with polyethylene glycol and paper impregnated with diethylene glycol, respectively.

However, there are the following problems: because these water absorbent materials and moisture absorbent materials have wettability, their handling is complicated. Also, because a liquid is used as a component, reproducibility during coating is extremely difficult.

Also, attempts have been made to form water absorbent materials and moisture absorbent materials as follows: the surface of single-layer yarn in an open-mesh configuration of polyolefin is converted into a molten state, and a fine powder of high polymer water absorbent agent such as sodium polyacrylate cross-linking agent or acrylic acid-vinyl acetate copolymer is sprinkled and fused to this single-layer yarn.

However, this type of water absorbent material and moisture absorbent material has problems, too. The drawn fiber loses the advantages of the drawing due to the melting process, thus it cannot bear stresses such as tension while the cables are installed. Consequently, it breaks easily. Besides, the amount of high polymer water absorbent agent to be fused is also a problem.

A method has also been attempted wherein the surface of multi-layer polyolefin yarn in an open-mesh configuration is converted into a molten state, then the yarn is passed through a container filled with fine powder of high polymer water absorbent agent such that the fine powder of high polymer water absorbent agent is fused. However, while the resulting tensile strength and an increase in water absorption are good in this method, there is a problem that controlling of the amount of fine powder of high polymer water absorbent agent to be fused is difficult.

As a means to resolve these problems, it has been proposed to add and then the knead high polymer water absorbent agent into a powder during the extrusion molding of polyolefin, and to add a waterproof capability by applying a split fiber process, etc. to the extrusion-molded film after the drawing process. In general, however, the high polymer water absorbent agent is susceptible to heat. Even if the temperature is below the melting point of polyolefin, if it is kept in that state for a long time before the extrusion molding, the water absorbability will be reduced. Not only that, most of the high polymer water absorbent agent is buried in the resin after extrusion molding, thus only a slight quantity will be exposed at the surface. As a result, there is a problem that the water absorbent effect cannot be realized fully.

#### Problems to be solved by the invention

The purpose of the present invention is to offer a manufacturing method for a water absorbent composite which has higher water absorption performance than the prior art and also has good mechanical strength.

#### Means to solve the problems

The manufacture of a water absorbent composite in accordance with the present invention is characterized by manufacturing a laminate in the form of tape comprising at least one layer of high melting point synthetic resin and at least one layer of low melting point synthetic resin, wherein the layer of low melting point synthetic resin is exposed on at least one part of the surface, or by manufacturing yarn in an open-mesh configuration or a split composite fiber unit, wherein either water-soluble resin powder is fused to the exterior surface of the low melting point synthetic resin layer exposed at the surface by means of a charged coating machine after heating the aforementioned laminate or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit to a temperature near the melting point of the low melting point synthetic resin, or

water-soluble resin powder is fused to the exterior surface of the low melting point synthetic resin layer exposed to the surface by heating the laminate or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit to a temperature near the melting point of the low melting point synthetic resin after coating water-soluble resin powder to the aforementioned laminate or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit by means of a charged coating machine; then a cross-linking process is applied to the water-soluble resin by bringing a cross-linking agent into contact with the fused water-soluble resin, and a drying process is applied.

Next, the manufacturing method in accordance with the present invention will be explained in more detail.

In the present invention, first of all, a laminate in the form of tape must be manufactured comprising at least one layer of high melting point synthetic resin and at least one layer of low melting point synthetic resin, wherein the low melting point synthetic resin layer is exposed in at least one part of the surface, or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit obtained by splitting this laminate.

The laminate in the form of tape is obtained in one of the following methods: both high melting point synthetic resin and low melting point synthetic resin are extruded together to form a laminate in the form of film. Or a laminate in the form of film is obtained by a lamination method with high melting point synthetic resin and low melting point synthetic resin, and then, the laminate in the form of film is slit in width to a prescribed fine degree and drawn in the longitudinal direction, or, it is slit in width to a prescribed fine degree after drawing in the longitudinal direction. The thickness of the tape is within the range of 500-10,000 denier, which, particularly preferably, is within the range of 1,000-4,000 denier.

Yarn in an open-mesh configuration is obtained, for instance, by turning the aforementioned laminate in the form of tape into a mesh form or a completely free fiber form by applying it to split rolls. The width of single yarn is preferably 0.03-0.2 mm, more preferably, 0.03-0.11 mm, and most preferably 0.03-0.07 mm. If the split width of single yarn or yarn in an open-mesh configuration exceeds 0.2 mm, the quantity of adhesion or fusion of water-soluble resin powder, which will be discussed later, will be small, and the feel of the resulting water absorbent composite will be deteriorated. Also, if the split width is less than 0.03 mm, splitting will be difficult. The yarn in an open-mesh configuration may be used as a batch of yarn of 500-10,000 denier, in particular, that of 1,000-4,000 denier.

Now, there are three types of preferred examples of the laminate in the form of film which is used to manufacture the laminate in the form of tape and yarn in an open-mesh configuration: two layer laminate (hereafter abbreviated as High/Low) composed of high melting point synthetic resin layer/low melting point synthetic resin layer, three layer laminate composed of Low/High/Low and five layer laminate composed of Low/High/Low/High/Low.

Next, a composite fiber unit is manufactured by spinning side-by-side conjugate fibers including high melting point synthetic resin and low melting point synthetic resin or sheath-core conjugate fibers including high melting point synthetic resin as the core and low melting point synthetic resin as the sheath, and drawing the spun fiber. The fineness is preferably within the range of 10-60 denier for single yarn.

There are no particular restrictions to the number of synthetic resin layers in the laminate in the form of tape, yarn in an open-mesh configuration and composite fiber unit. Preferably, the high melting point synthetic resin constitutes the inner layer and the low melting point synthetic resin constitutes the outer layer.

The larger the difference in melting points of high melting point synthetic resin and low melting point synthetic resin, the better. In general, it is preferably 10°C or larger. However, if a synthetic resin with a sharp melting point is used, the difference in melting points can be small.

In the present invention, common high melting point synthetic resins include thermoplastic resins such as crystalline polypropylene, high density polyethylene, polyester, nylon 6 and nylon 66.

Also, the low melting point synthetic resin is one that exhibits good conjugation characteristics with the high melting point synthetic resin. Specific examples include polyolefin such as low density polyethylene, straight-chain low density polyethylene, high density polyethylene and polypropylene; graft denatured polyolefin (graft denatured substance consisting of ER resin, particularly high density polyethylene and straight-chain low density polyethylene is preferable, and its graft percentage is preferably 0.3-0.36 wt%), which is unsaturated carbonic acid or its anhydride such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, maleic acid anhydride, and itaconic acid anhydride; ethylene-acrylate or metacrylate copolymer such as ethylene-maleic acid anhydride-methyl metacrylate ternary copolymer (ET resin), ethylene-acrylic acid copolymer (EAA resin), and ethylene-ethyl acrylate copolymer (EEA resin); and thermoplastic resin (ionomer resin), which is obtained by partially neutralizing ethylene-metacrylic acid copolymer with a metal such as sodium or zinc. Of these low melting point synthetic resins, thermoplastic resins that have carbonyl group or carboxyl group are particularly preferable. This is because, when such low melting point synthetic resins are used and water-soluble resin is cross-linked, as discussed later, the cross-linking agent will react not only with water-soluble resin but also with the aforementioned functional group in the low melting point synthetic resin, and the bonding between the cross-linked substance of water-soluble resin and low melting point synthetic resin will be stronger, and the cross-linked substance will be prevented from being dislodged.

Preferable combinations of high melting point synthetic resin and low melting point synthetic resin in the present invention are as follows:

Combination of crystalline polypropylene and acid graft denatured straight-chain low density polyethylene, combination of crystalline polypropylene and acid graft denatured high density polyethylene, combination of crystalline polypropylene and ternary copolymer of ethylene-maleic acid anhydride-methyl metacrylate, and combination of crystalline polypropylene and ionomer resin.

Now, as mentioned earlier, once the laminate in a tape form or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit obtained by splitting this product is manufactured, then, water-soluble resin powder is fused to the exterior surface of low melting point synthetic resin layer, which is the exposed surface of the laminate in a tape form or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit. Two methods are available to realize this:

One method is as follows: first, the laminate in the form of tape or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit is heated to near the melting point of the low melting point synthetic resin, and then, water-soluble resin powder is fused onto the exterior surface of the low melting point synthetic resin layer that is exposed to the surface by means of a charged coating machine. The other method is as follows: after coating water-soluble resin powder by means of a charged coating machine onto the laminate in the form of tape or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit, the laminate or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit is heated to near the melting point of the low melting point synthetic resin, thereby the water-soluble resin is fused onto the exterior surface of the low melting point synthetic resin layer exposed at the surface. Whichever method is used, the water-soluble resin powder will be evenly fused onto the exterior surface of the low melting point synthetic resin layer, which is the exposed surface of the laminate in the form of tape, yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit. Compared to the state where water-soluble resin powder is simply coated or fused, the bonding between the layers will be stronger.

However, in both of the two aforementioned methods, only the low melting point synthetic resin is melted by the heating process. The high melting point synthetic resin is not significantly affected by the heating process. Thus, the blended state of the drawn laminate in the form of tape, yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit will not be affected, and good tensile strength can be maintained.

The water-soluble resin powder used in the present invention is a powder of a water-soluble high polymer containing a carboxyl group, sulfonic acid group or their salt, etc. Specific examples include powders of polyacrylic acid and its copolymer, polyacrylate, partially hydrolyzed polyacrylamide, polyethylene sulfonic acid, polyacrylamide propane sulfonic acid and its copolymer. The smaller the mean particle diameter, the better, so that it can finely coat the exposed surface of the low melting point synthetic resin layer of the aforementioned laminate in the form of tape, or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit. In general, the



mean particle diameter is selected to be in the range of 10-500  $\mu$ , preferably 10-300  $\mu$ , and more preferably 10-50  $\mu$ . When the mean particle diameter exceeds 500  $\mu$ , the water-soluble resin powder will not be able to form a fine coating. Not only that, the surface layer of the target water absorbent composite will be deteriorated. Also, when the mean particle diameter is less than 10  $\mu$ , the manufacture and handling of water-soluble resin powder will be difficult, and the price will also be high. The quantity of coated or fused water-soluble resin powder is approximately 10-60 wt% of the weight of the laminate in the form of tape, or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit. If the quantity of coating or fusion is less than 10 wt%, a sufficient water absorption effect will not be obtained. Also, if it exceeds 60 wt%, the surface layer will be deteriorated. Not only that, there is the problem that the water-soluble resin will fall out if it is rubbed.

As mentioned earlier, a charged coating machine is used in the present invention to coat or fuse water-soluble resin powder.

This machine has a function of generating a corona discharge in a chamber, imparting a positive or negative charge to the water-soluble resin powder in the chamber, and spraying this powder by means of compressed air onto the laminate in the form of tape or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit. A preferable machine is an electrostatic powder coating machine with a gun using a high voltage of around 70 kV and with electrodes having two or more poles both inside the gun and at the exit. An electric field is generated by means of the voltage differences between these electrodes. In this way, the water-soluble resin powder is charged. Use of charged coating machines has the following advantages: the coating of water-soluble resin powder can be automatically performed, the powder can be very evenly coated or fused onto the laminate in the form of tape or yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit by means of Coulomb attraction, and the quantity of coating or the quantity of fusion can be freely controlled.

The laminate in the form of tape, yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit with water-soluble resin powder fused on it in the previous process is next fed to the cross-linking process, where cross-linking process is applied to the fused water-soluble resin.

For this cross-linking process, solution of cross-linking agent is usually used. This solution needs to be in contact with the aforementioned water-soluble resin. The application method, for instance, can be a lubrication method that uses lubricating rolls, which is preferable.

The cross-linking agent used in the present invention can be any agent as long as it has two or more functional groups that can react with carboxyl group, sulfonic acid group or their salts in the aforementioned water-soluble resin and indicates water-solubility. Typical examples of such cross-linking agents include multifunctional epoxy compounds such as sorbitol polyglycidyl ether, polyglycerol polyglycidyl ether, diglycerol polyglycidyl ether, glycerol

polyglycidyl ether, ethylene glycol diglycidyl ether and polyethylene glycol diglycidyl ether. Such cross-linking agents preferably are used as a solution to further the reaction with carboxyl group, sulfonic acid group or their salts in the water-soluble resin and to produce a uniform cross-linking density.

The preferable quantity of cross-linking agent is 0.01-2 wt% compared to the weight of the aforementioned water-soluble resin. If the quantity of cross-linking agent is less than 0.01 wt%, the degree of cross-linking will be low, sufficient water absorption effect will not be obtained, thus dissolution will occur. Also, if the quantity of cross-linking agent is more than 2 wt%, the degree of cross-linking will be so high that the water absorption ability will be insufficient. The cross-linked laminate in the form of tape, yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit will next be sent to a drying process.

In this drying process or before it is transferred to the drying process, the carboxyl group, sulfonic acid group or their salts in the water-soluble resin react with the functional group in the cross-linking agent, and cross-linked substance of water-soluble resin is formed on the laminate in the form of tape, yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit.

At this time, if the low melting point synthetic resin is a carbonyl group or carboxyl group, both the functional group of this resin and the functional group in the cross-linking agent will react simultaneously, and as a result, the bonding between the cross-linked substance of water-soluble resin and the low melting point synthetic resin will be stronger, and the cross-linked substance will be prevented from being dislodged.

The drying temperature is not limited as long as it is not particularly high. It cannot be necessarily determined as it depends on the type of the laminate in the form of tape, yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit, the type and the quantity of coating of water-soluble resin, and the type and the quantity of added cross-linking agent. However, if the drying time is particularly long such as one hour or longer, the drying temperature is preferably 120°C or lower.

Also, if the drying temperature is relatively high such as approximately 200°C, the drying time can be shortened.

In this manner, the drying time also depends on the drying temperature, etc. In general, the transport time within the dryer is within the range of 4-10 min, preferably 6-9 min. The drying method can be a continuous drying process or also a batch drying process.

Through the aforementioned processes, the water absorbent composite is obtained. This water absorbent composite is used, for instance, for the manufacture of non-woven cloth.

First of all, the laminate in the form of tape with a coated cross-linked substance is formed into yarn in an open-mesh configuration by means of split rolls, etc. The yarn in an open-mesh configuration or composite fiber unit with coated cross-linked product is turned into short

fiber by means of combing rolls, etc. This short fiber is sucked and deposited on a screen net by means of a vacuum to form a web. When this web is passed over heating rolls, etc. for thermo-compression bonding, non-woven cloth in sheet form can be obtained. This non-woven cloth has good water-absorbent characteristics, elasticity and mechanical strength, and is suitable, for instance, for various types of water-repellent material for construction and water holding sheets for farming and gardening.

#### Application examples

Next, the present invention will be explained in more detail in reference to application examples and comparative examples.

The increase in water absorption of the obtained water absorbent composite was measured as follows: 150 mL of distilled water was passed through 1g of water absorbent composite for five min, and after that, it was poured onto 2 mm mesh gauze and JK wiper 150-S (tissue paper), and drained for 10 min. The quantity of water that flowed out was obtained and the following equation was used for evaluation:

Increase in water absorption = {Initial quantity of water (cc)–Quantity of water that flowed out (cc)}/Weight of the sample (g)

#### Application Example 1

After preparing a three-layer composite film according to the following composition and conditions, this film was slit as indicated below and drawn over heating rolls, and then it was split with split rolls to obtain yarn in an open-mesh configuration.

##### Outermost layer

Diameter of screw: 40 mm $\phi$   
 Temperature of cylinder:  $C_1 = 170^{\circ}\text{C}$   
 $C_2 = 190^{\circ}\text{C}$   
 $C_3 = 200^{\circ}\text{C}$

L-LDPE (straight-chain low density polyethylene, density 0.920 g/cm<sup>3</sup>, MFR 3.0 g/10 min, melting point 120°C) base ER resin (maleic acid anhydride graft percentage 0.35 wt%, melting point 122°C) was melted and extruded.

##### Middle layer

Diameter of screw: 65 mm $\phi$   
 Temperature of cylinder:  $C_1 = 180^{\circ}\text{C}$   
 $C_2 = 200^{\circ}\text{C}$   
 $C_3 = 210^{\circ}\text{C}$

PP (crystalline polypropylene, density  $0.90 \text{ g/cm}^3$ , MFR  $3.0 \text{ g/10 min}$ , melting point  $160^\circ\text{C}$ ) was melted and extruded.

Innermost layer

Diameter of screw:  $40 \text{ mm}\phi$

The other conditions are the same as those for the outermost layer.

With dye-lip of  $1.2 \text{ mm}$  and transfer speed of  $31.5 \text{ m/min}$ , a three-layer composite film with thickness of ER resin layer ( $20 \mu$ )/PP layer ( $10\mu$ )/ER resin layer ( $20 \mu$ ) was transferred, then, the film was slit to tape width of  $40 \text{ mm}$ , drawn (3012 denier) in the vertical direction at the drawing roll temperature of  $103^\circ\text{C}$  and drawing magnification of 5 times, and then opened to the split width of  $0.07 \text{ mm}$  using split rolls. The yarn in an open-mesh configuration was 3012 denier.

Figure 2 illustrates a type diagram of the cross-sectional structure. It is a composite structure comprising the ER resin layer (3), the PP layer (2) and the ER resin layer (3).

Onto the obtained yarn in an open-mesh configuration, water-soluble resin powder was fused using the device illustrated in Figure 1, and then this was cross-linked.

That is, the yarn in an open-mesh configuration (1) was first fed into the charged coating machine (electrostatic powder coating machine, made by Nihon Lansburg KK, 721 AP unit) (5). This charged coating machine (5) is equipped with a coating tank (6), gun (7) and storage tank (8) for water-soluble resin powder, and has a function of charging the water-soluble resin powder by means of corona discharge and spraying this powder onto the yarn in an open-mesh configuration (1) by means of compressed air.

This charged coating machine (5) is operated under the conditions of gun generating voltage of  $70 \text{ kV}$  and air rate of  $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , and sodium polyacrylate powder with mean particle diameter of approximately  $50 \mu$  was sprayed from the gun (7) onto the yarn in an open-mesh configuration (1) as water-soluble resin powder.

The traveling speed of yarn in an open-mesh configuration (1) was set to  $3 \text{ m/min}$ . In this operation, the surface of ER resin layer of the yarn in an open-mesh configuration (1) was coated with sodium polyacrylate powder. The quantity of coating was  $45 \text{ wt\%}$ . Next, the yarn in an open-mesh configuration (1') with the aforementioned coated powder was fed into a heating unit (9) with circulating heated air of  $130^\circ\text{C}$ . By this operation, the surface of ER resin layer is melted, so that here, the sodium polyacrylate powder is more strongly fused.

Then, the yarn in an open-mesh configuration (1'') with fused sodium polyacrylate powder was fed into the cross-linking unit (10), where ethylene glycol diglycidyl ether solution with concentration of  $0.01 \text{ wt\%}$  was lubricated onto the yarn in an open-mesh configuration (1'')

while maintaining a 1 rpm rate of rotation of the lubricating roll (11). The lubrication quantity was set to 0.01 wt% compared to the weight of the sodium polyacrylate.

This cross-linked yarn in an open-mesh configuration (1'') was then fed into a dryer 12 at the temperature of 200°C, where it traveled in a zigzag pattern for 8 min between the rolls 13 --- and was dried, and finally was rewound onto the bobbin (14).

Figure 3 illustrates a type diagram of the cross-sectional structure of the obtained water absorbent composite. On the surface of the ER resin layer (3), the cross-linked substance (4) is evenly coated, as confirmed by observation with an electron microscope. The characteristics of the water absorbent composite are displayed in Table 1.

#### Application Example 2

Water absorbent composite was manufactured in the same manner as Application Example 1 except the air rate of the charged coating machine was set to 5 Nm<sup>3</sup>/h and the quantity of coating of sodium polyacrylate was 20 wt%. The characteristics are displayed in Table 1.

#### Application Example 3

Side-by-side two-layer composite fiber unit was spun according to the following composition and conditions.

Side 1

Diameter of screw: 40 mmφ  
 Temperature of cylinder: C<sub>1</sub> = 170°C  
 C<sub>2</sub> = 240°C  
 C<sub>3</sub> = 230°C

L-LDPE (straight-chain low density polyethylene, density 0.918 g/cm<sup>3</sup>, MFR 9.0 g/10 min, melting point 120°C) base ER resin (maleic acid anhydride graft percentage 0.35 wt%, melting point 122°C)

Side 2

Diameter of screw: 40 mmφ  
 Temperature of cylinder: C<sub>1</sub> = 180°C  
 C<sub>2</sub> = 240°C  
 C<sub>3</sub> = 270°C

PP (crystalline polypropylene, density 0.90 g/cm<sup>3</sup>, MFR 10 g/10 min, melting point 162°C)

The ER resin and PP were composite spun with draft 100 from a nozzle with pore diameter of 1.0 mmφ. The ratio of ER resin and PP was 50 to 50 (weight ratio). Then, they were

drawn at the drawing roll temperature of 130°C and drawing magnification of 2 times to obtain composite fiber unit with a fineness of 3020 denier/60 pieces.

This composite fiber unit was fed into the device illustrated in Figure 1, and except for the fact that the quantity of coating of sodium polyacrylate powder was 35 wt%, the water absorbent composite was obtained in the same manner as Application Example 1. The characteristics are displayed in Table 1.

Table 1

\* Quantity of of coated sodium polyacrylate

\*\* Quantity of added ethylene glycol diglycyl ether

Key:	1	Item
	2	Charged coating
	3	Heated air temperature (°C)
	4	PAS quantity of fusion (wt%)
	5	Quantity of added EGDGE (wt%)
	6	Drying temperature (°C)
	7	Drying time (min)
	8	Fineness of water absorbent composite (denier)
	9	Increase in water absorption (times)
	10	State of surface layer after charged coating
	11	Application example
	12	Gun generating voltage (kV)
	13	Air rate (Nm <sup>3</sup> /h)
	14	Powder is coated evenly

### Effect of the invention

As mentioned earlier, the water absorbent composite manufactured according to the method of the present invention not only has better water absorption effect and tensile strength than the prior art, but the handling is also easier compared to impregnated fiber units. Besides, coating of cross-linked substance of water-soluble resin can be made uniform with a simple means, thus the invention has advantages such as reducing the waste of water-soluble resin at the time of manufacture, thereby cost reduction can be expected.

Therefore, this water absorbent composite not only is extremely useful as waterproof coating material for conductive cables but also has important applications as water-holding sheets for farming and gardening, water-repelling material for construction, various industrial dehydrating materials, sanitary material, etc.

### Brief description of the figures

Figure 1 is a flow chart which is adopted in an application example of the present invention. Figure 2 is a type diagram of horizontal cross-section of the yarn in an open-mesh configuration used in the same application example. Figure 3 is a type diagram of horizontal cross section of water absorbent composite obtained by the same application example.

- 1      Yarn in an open-mesh configuration
- 2      PP layer
- 3      ER layer
- 4      Cross-linked substance
- 5      Charged coating machine
- 7      Gun
- 9      Heating unit
- 10     Cross-linking unit
- 11     Lubricating roll
- 12     Dryer
- 14     Bobbin

Figure 1

Figure 2

Figure 3



⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月20日

D 06 M 15/00  
15/557438-4L  
7438-4L※

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 吸水性複合体の製造方法

⑮ 特 願 昭62-311007

⑯ 出 願 昭62(1987)12月10日

⑰ 発 明 者 大 平 克 次 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑰ 発 明 者 田 中 豊 秋 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑰ 発 明 者 中 嶋 正 道 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑰ 発 明 者 亀 井 良 祐 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

⑰ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門2丁目10番12号

⑰ 代 理 人 弁理士 山下 稔平

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

吸水性複合体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 高融点合成樹脂の少なくとも一つの層と低融点合成樹脂の少なくとも一つの層とからなり、該低融点合成樹脂の層が少なくとも一部の表面に露出しているテープ状積層体もしくはこれを割裂して得られる解線糸または複合繊維体を製造し、前記積層体もしくは解線糸または複合繊維体を低融点合成樹脂の融点近傍まで加熱してから帯電コーティング機によって水溶性樹脂粉末を表面に露出せる低融点合成樹脂層の外表面に融着せしめるか、または前記積層体もしくは解線糸または複合繊維体に帯電コーティング機によって水溶性樹脂粉末を付着させてから該積層体もしくは解線糸または複合繊維体を低融点合成樹脂の融点近傍まで加熱して、水溶性樹脂粉末を表面に露出せる低融点合成樹脂層の外表面に融着せしめ、次いで融着した水溶性樹脂に架橋剤を接触せしめて水溶性樹脂に架

橋処理を施し、さらに乾燥処理を行なうことを特徴とする吸水性複合体の製造方法。

(2) 前記帯電コーティング機が、コロナ放電によって水溶性樹脂粉末を正または負に帯電させ、これを圧力空気によってテープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体上噴射する機能を有する特許請求の範囲第(1)項記載の吸水性複合体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は主として熱可塑性合成樹脂から構成される吸水性複合体の製造方法に関し、さらに用途的には、電気通信ケーブルや光ファイバー通信ケーブルなど伝導ケーブルの防水被覆材として、また農園芸用保水シート、土木建築用の各種止水材、諸工業用脱水材、衛生材、医療材などの基材として重要な用途を有する吸水性複合体の製造方法に関する。

## 〔従来の技術〕

吸水性または保水性の材料を利用した防水性被

覆材はこれまでに多くの分野で用いられている。

たとえば、電気通信ケーブルや光ファイバー通信ケーブル等のいわゆる伝導ケーブルでは、外部からの水分や湿気の浸入は絶対に許されないため、ケーブル相互の接続部分には特に綿密な防水被覆が施されている。

この防水被覆は、接続部分に施した防水性被覆材の外表面にさらに吸水材および吸湿材を巻きつけ、その上にゴムなどの防水材を被覆したものである。この最外表面の防水材を通過して被覆層内に浸入した水分等は、上記の吸水材および吸湿材に吸収されて、ケーブルまで達することがないようにしてある。

ここに用いられる吸水材、吸湿材としては、ポリエチレングリコール含浸のポリプロピレン製割繊維、ジエチレングリコール含浸の紙などがある。

しかしながら、これらの吸水材、吸湿材は湿潤性を有することから取扱いが煩雑となり、また流体を構成要素としているために、被覆の再現性が顕る困難であるという問題点があった。

伸処理後に割繊維処理などを施して防水性を付与することが提案されたが、一般的に高分子吸水剤は熱に弱く、ポリオレフィンの溶融温度以下であっても押出成形までの長い時間そのままの状態にあると、吸水能力の低下をきたすのみならず、押出成形されたものち高分子吸水剤はその殆どが樹脂中に埋没し、表面に露出する量はきわめて僅かなるので、吸水効果を充分に発揮し得ない難点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、従来よりも高い吸水性能を有し且つ良好な機械的強度を有する吸水性複合体の製造方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の吸水性複合体の製造方法は、高融点合成樹脂の少なくとも一つの層と低融点合成樹脂の少なくとも一つの層とからなり、該低融点合成樹脂の層が少なくとも一部の表面に露出しているテープ状積層体もしくはこれを割裂して得られる解繊糸または複合繊維体を製造し、前記積層体もし

また、単層のポリオレフィン製解繊糸の表面を溶融状態にして、それにポリアクリル酸ソーダ架橋体やアクリル酸-酢酸ビニル共重合体などの高分子吸水剤の微粉末を振りかけ、融着せしめた吸水材や吸湿材の使用が試みられている。

しかし、この吸水材および吸湿材は、延伸加工処理した繊維が溶融により延伸効果を失ない、ケーブル施設作業時の引張などの応力に耐えず、破損し易いばかりか、高分子吸水剤の融着量にも問題を有している。

一方、多層のポリオレフィン製解繊糸を、その表面を溶融状態にしてから高分子吸水剤の微粉末を充填した容器内を通過せしめて、高分子吸水剤の微粉末を融着させる方法も試みられている。しかし、この方法は引張強度や吸水倍率などは良好である反面、高分子吸水剤の微粉末の融着量の制御が困難であるという難点がある。

これらの諸問題を解決するための手段として、ポリオレフィンの押出成形時に粉末状の高分子吸水剤を添加混練し、押出成形されたフィルムに延

くは解繊糸または複合繊維体を低融点合成樹脂の融点近傍まで加熱してから帯電コーティング機によって水溶性樹脂粉末を表面に露出せる低融点合成樹脂層の外表面に融着せしめるか、または前記積層体もしくは解繊糸または複合繊維体に帯電コーティング機によって水溶性樹脂粉末を付着させてから該積層体もしくは解繊糸または複合繊維体を低融点合成樹脂の融点近傍まで加熱して、水溶性樹脂粉末を表面に露出せる低融点合成樹脂層の外表面に融着せしめ、次いで融着した水溶性樹脂に架橋剤を接触せしめて水溶性樹脂に架橋処理を施し、さらに乾燥処理を行なうことを特徴とする。

以下、本発明の製造方法をさらに詳しく説明する。

本発明では、まず高融点合成樹脂の少なくとも一つの層と低融点合成樹脂の少なくとも一つの層とからなり、該低融点合成樹脂の層が少なくとも一部の表面に露出しているテープ状積層体もしくはこれを割裂して得られる解繊糸または複合繊維体を製造することが必要である。

テープ状積層体は、高融点合成樹脂と低融点合成樹脂を共押出してフィルム状積層体とするか、または高融点合成樹脂と低融点合成樹脂とからラミネーション法によりフィルム状積層体を得、次いでフィルム状積層体を所定の細幅にスリットし長手方向に延伸するか、または長手方向に延伸したのちに所定の細幅にスリットする方法によって得られ、テープの太さは500～10,000デニール、特に1,000～4,000デニールの範囲が好ましい。

解線糸は、上記テープ状積層体をたとえばスプリットロールにかけて網状にしたり完全に繊維状にしたもので、その単糸幅は好ましくは0.03～0.2mm、より好ましくは0.03～0.11mm、最も好ましくは0.03～0.07mmである。解線糸単糸の割裂幅が0.2mmを超えると、後述する水溶性樹脂粉末の付着量または融着量が少なく、また得られた吸水性複合体は風合に劣る。また割裂幅が0.03mm未満のものはスプリットが困難である。解線糸は500～10,000デニール、特に1,000

デニールほど好ましく、一般には10以上であることが望ましい。ただし、融点が鋭敏に現われる合成樹脂では融点差は僅かであってもよい。

本発明では、高融点合成樹脂としては一般に結晶性ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、ポリエステル、ナイロン6およびナイロン66等の熱可塑性樹脂が用いられる。

また、低融点合成樹脂としては、高融点合成樹脂と良好な接合性を示すものが用いられる。その具体例としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸もしくはその無水物でグラフト変性したポリオレフィン（ER樹脂、特に高密度ポリエチレンおよび直鎖状低密度ポリエチレンのグラフト変性物が好ましく、そのグラフト率は0.3～0.36重量%が好ましい）；エチレン-無水マレイン酸-メチルメタクリレート三元共重合体（ET樹脂）、エチレン-アクリル酸共重合

体（EAA樹脂）、エチレン-エチルアクリレート共重合体（EEA樹脂）のようなエチレン-アクリレートまたはメタクリレート共重合体；エチレン-メタクリル酸共重合体をナトリウム、亜鉛等の金属で部分的に中和した熱可塑性樹脂（アイオノマー樹脂）が挙げられる。これら低融点合成樹脂のうち、特にカルボニル基またはカルボキシ基を有する熱可塑性樹脂が好ましい。なぜなら、このような低融点合成樹脂を使用すれば、後述する水溶性樹脂を架橋処理する際に、架橋剤が水溶性樹脂と反応すると共に、低融点合成樹脂中の上記官能基とも反応して、水溶性樹脂の架橋物と低融点合成樹脂の結合をより強固なものにし、架橋処理物の脱落を防止できるからである。

なお、テープ状積層体および解線糸の製造に用いられるフィルム状積層体の好ましい例としては、高融点合成樹脂層/低融点合成樹脂層の2層積層体（以下、高/低と略称）、低/高/低の3層積層体および低/高/低/高/低の5層積層体が挙げられる。

次に、複合繊維体は、高融点合成樹脂と低融点合成樹脂とのサイド・バイ・サイド型コンジュゲート繊維または高融点合成樹脂を芯とし低融点合成樹脂を鞘とするシス・コア型コンジュゲート繊維を紡糸し、これを延伸することによりつくられる。繊維は単糸で10～60デニールの範囲が好ましい。

テープ状積層体、解線糸および複合繊維体における合成樹脂層の数は特に制限を受けないが、高融点合成樹脂が内層を構成し低融点合成樹脂が外層を構成するものが好ましい。

高融点合成樹脂と低融点合成樹脂の融点差は大

体（EAA樹脂）、エチレン-エチルアクリレート共重合体（EEA樹脂）のようなエチレン-アクリレートまたはメタクリレート共重合体；エチレン-メタクリル酸共重合体をナトリウム、亜鉛等の金属で部分的に中和した熱可塑性樹脂（アイオノマー樹脂）が挙げられる。これら低融点合成樹脂のうち、特にカルボニル基またはカルボキシ基を有する熱可塑性樹脂が好ましい。なぜなら、このような低融点合成樹脂を使用すれば、後述する水溶性樹脂を架橋処理する際に、架橋剤が水溶性樹脂と反応すると共に、低融点合成樹脂中の上記官能基とも反応して、水溶性樹脂の架橋物と低融点合成樹脂の結合をより強固なものにし、架橋処理物の脱落を防止できるからである。

本発明における高融点合成樹脂と低融点合成樹脂との好ましい組合せは、次のとおりである。

結晶性ポリプロピレンと酸グラフト変性直鎖状低密度ポリエチレンとの組合せ、結晶性ポリプロピレンと酸グラフト変性高密度ポリエチレンとの組合せ、結晶性ポリプロピレンとエチレン-無水

マレイン酸-メチルメタクリレート三元共重合体の組合せ、および結晶性ポリプロピレンとアイオノマー樹脂との組合せ。

さて、前述したようにテープ状積層体もしくはこれを割裂して得られる解線糸または複合繊維体を製造したら、次にこれらのテープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体の表面に露出せる低融点合成樹脂層の外表面に水溶性樹脂粉末を融着させる。その方法には2通りがある。

その1つは、まずテープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体を低融点合成樹脂の融点近傍まで加熱してから、帯電コーティング機により水溶性樹脂粉末を表面に露出せる低融点合成樹脂層の外表面に融着させる方法であり、もう1つはテープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体に帯電コーティング機により水溶性樹脂粉末を付着させてから、該積層体もしくは解線糸または複合繊維体を低融点合成樹脂の融点近傍まで加熱して、水溶性樹脂を表面に露出せる低融点合成樹脂層の外表面に融着させる方法である。いずれの方法を用

露出面にできるだけ稠密に被覆し得るよう小さいほど好ましい。一般にその平均粒径は10~500 $\mu$ 、好ましくは10~300 $\mu$ 、より好ましくは10~50 $\mu$ の範囲が選択される。平均粒径が500 $\mu$ を超えると、水溶性樹脂粉末が稠密な被覆を形成しないのみならず、目的の吸水性複合体の表面肌が悪くなる。また、平均粒径が10 $\mu$ 未満の場合は水溶性樹脂粉末の製造および取扱いが困難で、価格も高い。水溶性樹脂粉末の付着量または融着量はテープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体の重量に対し10~60重量%が適当である。その付着量または融着量が10重量%未満の場合は、十分な吸水性が得られず、また60重量%を超えた場合は、表面肌が悪いばかりではなく、据すると水溶性樹脂が脱落するという問題がある。

本発明では前述したように水溶性樹脂粉末の付着または融着に帯電コーティング機を使用する。

これは、コロナ放電を空間内に発生させ、その空間で水溶性樹脂粉末を正または負に帯電させ、

いても、テープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体の表面に露出せる低融点合成樹脂層の外表面に水溶性樹脂粉末が均一に融着し、単に水溶性樹脂粉末が付着または融着している状態に比べて両者の結合がより強固になる。

たゞし、上記2つの方法において加熱により溶融するのは低融点合成樹脂のみであり、高融点合成樹脂の方は加熱によって大きな変化を受けなから、延伸されているテープ状積層体、解線糸、複合繊維体は配合状態を失なうことなく、良好な引張強度を維持できる。

本発明で用いる水溶性樹脂粉末とは、カルボキシル基、スルホン酸基またはそれらの塩等を有する水溶性高分子の粉末であり、具体例としてはポリアクリル酸およびその共重合体、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド部分加水分解物、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミドプロパンスルホン酸およびその共重合体等の粉末である。その平均粒径としては前記テープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体の低融点合成樹脂層の

これを圧力空気によってテープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体上に噴射する機能を有するもので、なかでも70kV前後の高電圧で用いるガンをも有し、ガン内部と出口とに2極以上の電極を設け、これら電極の電圧差によって電場を発生せしめ、水溶性樹脂粉末を帯電させる静電粉体塗装機が好ましい。帯電コーティング機によると、水溶性樹脂粉末の付着作業が自動的に行なえるばかりでなく、クーロンの吸引力により該粉末がテープ状積層体もしくは解線糸または複合繊維体上に非常に均一に付着または融着でき、かつその付着量または融着量を自由にコントロールできる利点がある。

前工程で水溶性樹脂粉末が融着したテープ状積層体、解線糸または複合繊維体は、次に架橋処理工程に送られ、融着している水溶性樹脂に架橋処理が施される。

この架橋処理には、通常、架橋剤の水溶液が用いられる。この水溶液を上記水溶性樹脂に接触せればよいが、その実施方法としてはたとえばオ

イリಂಗロールを使用するオイリング法が好ましい。

本発明において用いられる架橋剤は、前記水溶性樹脂中のカルボキシル基、スルホン酸基またはそれらの塩と反応し得るような官能基を2個以上有するものであり、かつ水溶性を示すものであればいずれをも使用することができる。このような架橋剤の代表例としては、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等のごとき多官能エポキシ化合物があげられる。これらの架橋剤は、水溶性樹脂中のカルボキシル基、スルホン酸基またはそれらの塩との反応を容易にし、かつ架橋密度を均一にするために水溶液として使用することが好ましい。

架橋剤の使用量は、前記水溶性樹脂の重量に対して0.01～2重量%であることが好ましい。架

よび添加量等により一概には決められないが、乾燥時間が1時間以上と特に長時間である場合は120℃以下が好ましい。

また乾燥温度が200℃前後と比較的高温である場合は、乾燥時間を短かくとればよい。

このように乾燥時間も乾燥温度等によって変わってくるが、一般的には乾燥器内の通過時間は4～10分間、好ましくは6～9分間の範囲である。乾燥方法としては、連続式乾燥法に限らず、バッチ式乾燥法も採用できる。

以上の諸工程を経て吸水性複合体が得られるがこの吸水性複合体はたとえば不織布の製造に用いられる。

まず、架橋処理物が付着したテープ状積層体はスプリットロール等を介して解繊糸がつけられる。架橋処理物の付着した解繊糸または複合繊維体はコーミングロール等により短繊維化せしめ、この短繊維をスクリーンネット上にバキュームによって吸引沈積させてウェブとなし、このウェブを熱ロール等に通して熱圧着させると、シート状の不

織物の使用量が0.01重量%未満では、架橋度が低く、十分な吸水性能が得られず溶解してしまふ。また、架橋剤の使用量が2重量%より多い場合は、架橋度が高すぎるために吸水能力が不十分となる。架橋処理されたテープ状積層体、解繊糸または複合繊維体は、次に乾燥工程に送られる。

この乾燥工程において、または乾燥工程に移される前に、水溶性樹脂中のカルボキシル基、スルホン酸基またはそれらの塩は架橋剤中の官能基と反応して、テープ状積層体、解繊糸または複合繊維体上に水溶性樹脂の架橋処理物が形成される。

この際、低融点合成樹脂として予めカルボニル基またはカルボキシル基を有するものを用いた場合は、これらの官能基と架橋剤中の官能基とが同時に反応する結果、水溶性樹脂の架橋処理物と低融点合成樹脂との結合はより強固なものとなり、架橋処理物の脱落が防止される。

乾燥温度は特に高温でなければ制限を受けず、テープ状積層体、解繊糸または複合繊維体の種類、水溶性樹脂の種類および付着量、架橋剤の種類お

よび付着量等により一概には決められないが、乾燥時間が1時間以上と特に長時間である場合は120℃以下が好ましい。

#### 〔実施例〕

以下、実施例および比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

なお、得られた吸水性複合体の吸水倍率の測定は、1gの吸水性複合体を150mlの蒸留水に5分間浸漬し、その後2mm目の金網とJKワイパー150-S(テッシュ)の上に置き、10分間水切りを行ない、流れ出た水の量を求め下式より計算した。

$$\text{吸水倍率} = \frac{\text{最初の水量}(\alpha) - \text{流れ出た水量}(\beta)}{\text{サンプルの重量}(\gamma)}$$

#### 実施例1

下記組成、処法により、三層インフレーションフィルムを製膜後、このフィルムを下記に示すごとく、スリットし、熱ロールで延伸後、スプリットロールで割裂して解繊糸を得た。

## 最 外 層

スクリー径 40 mm φ

シリンダー温度 C<sub>1</sub> : 170℃C<sub>2</sub> : 190℃C<sub>3</sub> : 200℃

L-LDPE(直鎖状低密度ポリエチレン、密度 0.920 g/cm<sup>3</sup>、MFR 3.0 g/10分、融点 120℃)  
ベースER樹脂(無水マレイン酸グラフト率 0.35 重量%、融点 122℃)を溶融押出。

## 中 間 層

スクリー径 65 mm φ

シリンダー温度 C<sub>1</sub> : 180℃C<sub>2</sub> : 200℃C<sub>3</sub> : 210℃

PP(結晶性ポリプロピレン、密度 0.90 g/cm<sup>3</sup>、  
MFR 3.0 g/10分、融点 160℃)を溶融押出。

## 最 内 層

スクリー径 40 mm φ

他条件は最外層に同じ。

ダイリップを 1.2 mm、引取速度 31.5 m/分、で

この帯電コーティング機 5 をガン発生電圧 70 kV、  
空気量 10 Nm<sup>3</sup>/時の条件で稼動し、ガン 7 から  
水溶性樹脂粉末として平均粒径 50 μm 程度のポリ  
アクリル酸ソーダ粉末を解線糸 1 上に噴出せしめ  
た。

なお、解線糸 1 の走行速度は 3 m/分とした。  
この操作で、解線糸 1 の ER 樹脂層の表面はポリ  
アクリル酸ソーダ粉末が付着した状態となった。付  
着量は 45 重量%であった。次に、上記粉末が付  
着した解線糸 1' は 130℃の加熱空気が循環して  
いる加熱装置 9 に送った。この操作によって ER  
樹脂層の表面は溶融状態となり、ここにポリア  
クリル酸ソーダ粉末がより強固に融着する。

続いて、ポリアクリル酸ソーダ粉末が融着した  
解線糸 1' は架橋処理装置 10 に送り、濃度 0.01  
重量%のエチレングリコールジグリシジルエー  
テル水溶液を、オイリングロール 11 の回転数を 1  
rpm に保ちながら解線糸 1' 上にオイリングした。  
なお、オイリング量はポリアクリル酸ソーダの重  
量に対して 0.01 重量%とした。

厚さが ER 樹脂層 (20 μm) / PP 層 (10 μm) / ER  
樹脂層 (20 μm) の三層インフレーションフィルム  
を引取後、フィルムをテープ幅 40 mm にスリット  
し、延伸ロール温度 103℃、延伸倍率 5 倍で延  
方向に延伸後 (3012 デニール)、スプリットロ  
ールで割裂幅 0.07 mm に解線した。解線糸は 3012  
デニールであった。

その断面構造を模式的に示すと、第 2 図のよう  
になり、ER 樹脂層 3、PP 層 2、ER 樹脂層 3 から  
なる複合構造体である。

得られた解線糸に第 1 図に示す装置を用いて水  
溶性樹脂粉末を融着せしめ、次いでこれを架橋処  
理せしめた。

すなわち、解線糸 1 をまず帯電コーティング機  
(静電粉体塗装機、日本ランズバーグ(株)製、  
721AP ユニット) 5 に送った。この帯電コータ  
ング機 5 はコーティング箱 6 とガン 7 と水溶性樹脂粉  
末の貯槽 8 を備え、コロナ放電によって水溶性樹  
脂粉末を帯電させ、これを圧力空気によって解線  
糸 1 上に噴射する機能を有している。

この架橋処理した解線糸 1' は続いて温度 200  
℃の乾燥器 12 に送り、ロール 13 一間でジグザ  
グに 8 分間走行せしめて乾燥処理し、最後にロ  
ール 14 に巻き取った。

得られた吸水性複合体の模式的断面構造は第 3  
図に示すとおりであり、ER 樹脂層 3 の表面に架橋  
処理物 4 が均一に付着し、これは電子顕微鏡によ  
る観察でも確認された。なお、吸水性複合体の特  
性を表 1 に示す。

## 実施例 2

帯電コーティング機の空気量を 5 Nm<sup>3</sup>/時、ポリ  
アクリル酸ソーダ粉末の付着量を 20 重量%とし  
たこと以外は実施例 1 と同様にして吸水性複合  
体を製造した。その特性を表 1 に示す。

## 実施例 3

下記組成、処法によりサイド・バイ・サイド型  
二層複合繊維体を紡糸した。

## サイド 1

スクリー径 40 mm φ

特開平1-156578(7)

シリンダー温度 C<sub>1</sub>: 170℃  
C<sub>2</sub>: 240℃  
C<sub>3</sub>: 230℃

L-LDPE (直鎖状低密度ポリエチレン、密度 0.918 g/cm<sup>3</sup>、MFR 9.0 g/10分、融点 120℃) ベースER樹脂 (無水マレイン酸グラフト率 0.35重量%、融点122℃)

サイド2

スクリー径 40mmφ  
シリンダー温度 C<sub>1</sub>: 180℃  
C<sub>2</sub>: 240℃  
C<sub>3</sub>: 270℃

PP (結晶性ポリプロピレン、密度 0.90 g/cm<sup>3</sup>、MFR 10 g/10分、融点162℃)

ER樹脂とPPは孔径 1.0mmφのノズルからドラフト100で複合紡糸した。ER樹脂とPPの比率は50対50(重量比)であった。次いで、延伸ロール温度130℃、延伸倍率2倍で延伸し、線度3020デニール/60本の複合繊維体を得た。

この複合繊維体を第1図に示す装置に供給し、

ポリアクリル酸ソーダ粉末の付着量を35重量%としたことを除いて、以下実施例1と同様にして吸水性複合体を得た。その特性を表1に示す。

表 1

項目 実施例	帯電コーティング ガン発生 電圧(kV)	空気量 (Nm <sup>3</sup> /分)	加熱空気 温度 (℃)	PAA 融着量* (重量%)	EGDGE 添加量** (重量%)	乾燥温度 (℃)	乾燥時間 (分)	吸水性複合体 の線度 (デニール)	吸水倍率 (倍)	帯電コーティングに よる表面膜の状態
1	70	10	130	45	0.01	200	8	5023	6.5	粉末が均一 に付着
2	70	5	130	20	0.01	200	8	4157	3.0	/
3	70	10	130	35	0.01	200	8	4485	4.5	/

\* ポリアクリル酸ソーダ付着量

\*\* エチレングリコールジグリシジルエーテル添加量

## 〔発明の効果〕

以上述べたように、本発明の方法によって製造された吸水性複合体は従来のものよりも吸水量倍率が優り、また引張強度をも有するばかりか、取扱ひも含浸のものに比べて容易である。しかも、簡単な手段によって水溶性樹脂の架橋処理物の付着を均一にすることができ、製造時の水溶性樹脂の無駄も少なく、コストの節減を図ることができるなどの長所を有する。

したがってこの吸水性複合体は伝導ケーブル用防水被覆材としてきわめて有益であるばかりか、農園芸用保水シート、土木建築用の止水材、諸工業用脱水材、衛生材等の素材として重要な用途を有するものである。

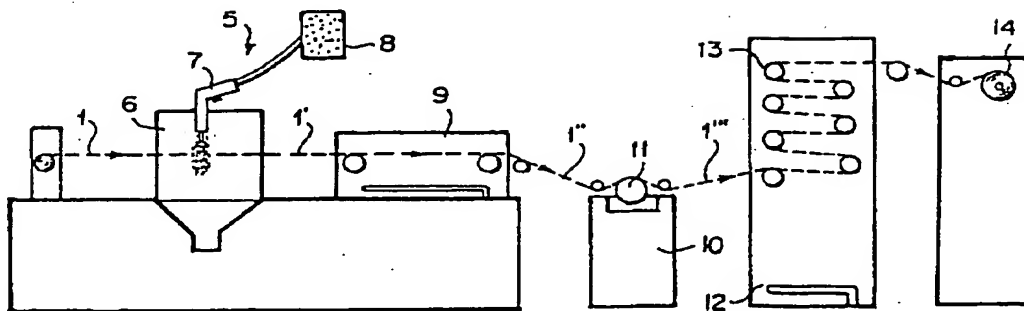
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例で採用されるフローチャート、第2図は同実施例で用いる解線糸の模式的横断面図、第3図は同実施例によって得られる吸水性複合体の模式的横断面図である。

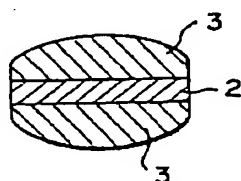
1…解線糸、2…PP層、3…ER樹脂層、4…

架橋処理物、5…帯電コーティング機、7…ガン、9…加熱装置、10…架橋処理装置、11…オイルリングロール、12…乾燥器、14…バビン。

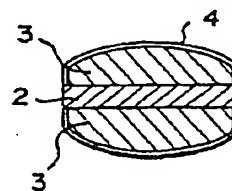
第1図



第2図



第3図





第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

// A 61 F 13/18  
C 09 K 3/12  
H 01 B 7/28

識別記号

3 0 7

1 0 1

庁内整理番号

C-6737-4C

6926-4H

6958-4H

E-7364-5E